

УДК 667.64:678.026

І.Г. Добротвор

*Тернопільський державний технічний університет імені Івана Пулюя*

## Дослідження динаміки структуроутворення епоксикомпозитів на багатовимірних просторових формах

Розглядається вплив граничного параметра рівномірного поширення зовнішніх поверхневих шарів часток дисперсного наповнювача у епоксикомпозитах. Підтверджено наявність анізотропії параметрів формування поверхневих шарів по різних напрямках відносно центрів дисперсних часток. **епоксикомпозит, структуроутворення, зовнішні поверхневі шари, дисперсний наповнювач, поширення**

**Вступ.** Введення дисперсного наповнювача в матрицю в процесі формування композитних матеріалів (КМ) приводить до зміни ступеня зшивання останньої [1, 2], при цьому навколо часток наповнювача утворюються зовнішні шари значної протяжності [3, 4], які за своїми фізико-механічними властивостями відрізняються від властивостей матеріалу матриці в об'ємі КМ. Окреслення контурів зовнішніх поверхневих шарів (ЗПШ) окремих часток (зерен) є одним із способів оцінки властивостей композитів.

Контроль за динамікою формування мікроструктур епоксикомпозитів у процесі тверднення представляє собою за звичай погляд із “далекого минулого” (300 год.), достатньо віддаленого від початку процесу формування. Розглядаючи процес в цілому, можна виділити два типи розвитку ЗПШ: рівно- і різночасовості, які ґрунтуються на двох різних критеріях. Згідно першого критерію порядок слідування прояву ЗПШ визначається проекціями потенціалів (як спосіб опису просторової анізотропії композиту) точок на відповідні площини координат [5]. Згідно ж другого критерію досліджуваній порядок визначався б черговістю прояву відповідних точок ЗПШ в часі.

Перший, координатно-геометричний критерій, не допускає реалізації абсолютної рівномірності. При цьому була б втрачена можливість передбачення перспективи формування структур композиту. Невідомим, по суті, був би напрямок перебігу зліченної послідовності спостережуваних станів КМ (від попередніх до наступних) у силу того, що термодинаміка характеризує додатній напрям часу як спонтанне розгортання подій, при якому зростає ентропія.

Визнати, що минулий стан відрізняється від майбутнього як існуюче від не існуючого, - значить, визнати реальність переходу від не проявленого стану до проявленого. Приймаючи його для кожної магістральної лінії поширення зони ЗПШ окремо, ми повинні поставити і розв'язати питання про зв'язок між процесами прояву різних магістральних ліній поширення ЗПШ, що відповідає даній моделі і які не можуть реалізуватись в повній ізоляції, враховуючи їх взаємозв'язок. Магістральні лінії – прямі чи криві, прийняті в вибраній системі координат для задання зміни параметра, що може описувати поширення змін в структурі КМ. Явище руху точок-показників розглядуваної моделі представляє множину точок фіксації змін потенціалу і є подібним за своєю геометричною природою до явища розповсюдження імпульсного сигналу, який відповідає величині зміни стану (потенціалу) за одиницю часу.

**Мета роботи** – дослідити вплив граничного параметра  $c$  такого, що має зміст інтенсивності і дає можливість проводити системні вимірювання початку і кінця появи тієї чи іншої міри прояву ЗПШ.

**Матеріали для досліджень.** Нерівномірність розвитку структур ЗПШ розглянемо на прикладі зразка епоксикомпозиту на основі зв'язувача - епоксидний діановий олігомер марки ЕД-20. Тверднення здійснювали поліетеленполіаміном (ПЕПА). В якості дисперсного (63 мкм) наповнювача використано ферит марки 1500 НМЗ. Досліджували область КМ, що прилягає до вибраного ізолюваного зерна наповнювача.

**Обговорення результатів.** У даному дослідженні ми виходитимемо з припущення, що такий процес може бути змодельований шляхом застосування певних просторових форм псевдоевклідового простору. У такій моделі сукупність точок, що відділяють на кожній магістральній лінії проявлену частину її від не проявленої, утворюють межу криву (границю) між проявленою і не проявленою областями простору розповсюдження ЗПШ. Назвемо цю криву фронтом проявлення. У точках, до яких процес проявлення ще не дійшов, передача характеристик ЗПШ не відбувається.

Таке тлумачення про фронт прояву не суперечить координатно-геометричним відмінностям між минулим та майбутнім, коли в якості параметру якісних змін вибрано час.

Однак, одночасовість на магістральних лініях може втратити абсолютний характер і прийняти відносну форму у деякій іншій координатній системі. Кожне фіксоване положення фронту прояву, зображеного на рис. 1, включає в себе магістральні точки, які разом переходять від неіснування до існування, тобто є абсолютно рівночасовими. Проявляються ж магістральні лінії лише тому, що змінюється структура об'ємних зон (елементарних комірок крупнозернистості) епоксикомпозиту в залежності від умов формування ЗПШ. Можливе і необхідне представлення про зворотній процес як прояву факторів поновлення, що знайде своє відображення по всіх магістральних лініях. Фронт проявлення (А) тут перетворюється у фронт стирання (В).

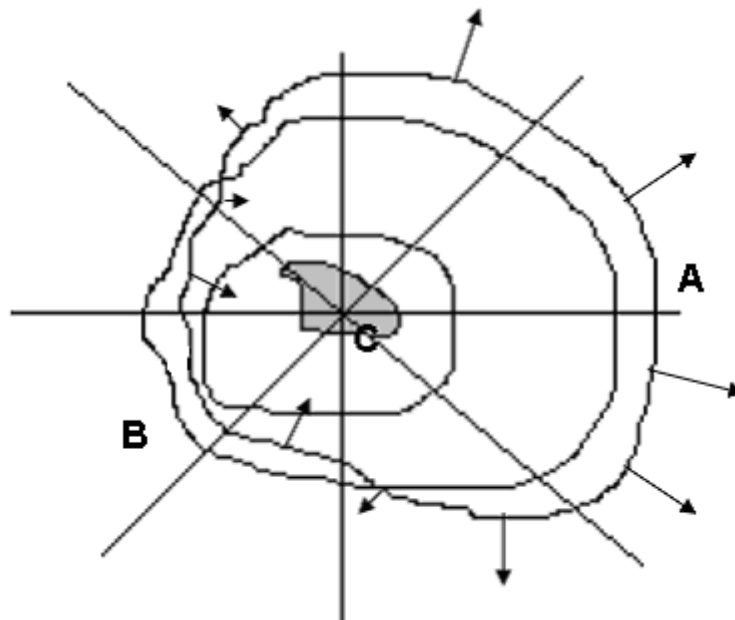


Рисунок 1 - Діаграма багатомірного процесу прояву фронтів ЗПШ ізолюваної дисперсної частки вздовж вибраних магістральних ліній

Виходячи з емпіричних даних, можна визначити константу  $c$ , що представляє собою граничний рівень прояву характеристик ЗПШ у двовимірному лінійному просторі із ненульовою кривизною за одиничний проміжок часу. Тоді геометрія моделі визначається диференціальним співвідношенням:

$$ds^2 = c^2 dT^2 - dx^2 - dy^2, \quad (1)$$

де  $ds^2$  є інваріантою, величина якої не залежить від вибору координат;

$dT$  - часовий вимір прояву ЗПШ на відтинку  $dl$ , ( $dl^2 = dx^2 + dy^2$ ).

Інтервал  $ds^2$  складається з двох частин – додатньої, що має часовоподібний характер та від’ємної – просторовоподібної. У різних системах відліку цей показник буде різним і тому поняття довжини двовимірного відрізка як еталона виміру в побудованій таким чином моделі не буде мати абсолютного характеру. Найбільш простим випадком моделі є вимірювання просторових характеристик ЗПШ, в рівномірно-пропорційному (без прискорення) поширенні структуроутворення в околі дисперсної частки наповнювача відносно її центру. Зауважимо при цьому, що в кожній системі відліку може бути задана своя міра довжини пов’язана із вибором крупнозернистості двовимірного простору експерименту. Найбільш наглядно це проявляється тоді, коли застосовується стабільний еквівалент (еталон) вимірювання обсягу прояву структуроутворення:  $l = X_2 - X_1$ , де  $X_1$  та  $X_2$  – показники, взяті відповідно для різних моментів часу  $T_1$  та  $T_2$ , таких, що  $T_2 > T_1$ ,  $X_2 > X_1$ .

Припустимо, що дві рівномірно-пропорційні системи відліку:  $P$  та  $p$  деяких показників, які функціонують одна відносно одної в розмірі  $v$ . Відмінності та динаміка функціонування можуть бути викликані різними фізико-хімічними умовами формування КМ, навіть відмінностями у способах вимірювань, спостережень та фіксації результатів. Виберемо в цих системах відліку координати, відповідно  $(X, Y, Z, T)$  та  $(x, y, z, t)$  таким чином, щоб осі координат в цих системах були однаково напрямлені і щоб метрика їх мала вигляд (1), тобто:

$$dS^2 = c^2 dT^2 - dX^2 - dY^2 - dZ^2, \quad (2)$$

$$ds^2 = c^2 dt^2 - dx^2 - dy^2 - dz^2, \quad (3)$$

відповідно. Не обмежуючи загальності, будемо вважати, що динаміка показника  $v$  напрямлена вздовж осі абсцис.

За визначенням фактору швидкості поширення ЗПШ:  $w = \frac{X_2 - X_1}{T_2 - T_1} \geq 0$ ; можна

вважати, що для деяких двох зразків, структура яких досліджується в різних рівномірно-пропорційних системах відліку  $P$  та  $p$  із вибраними системами координат відповідно  $(X, Y, Z, T)$  та  $(x, y, z, t)$  таким чином, щоб осі координат в цих системах були однаково напрямлені і з метрикою типу (1). Нехай крім того система  $P$  функціонує відносно  $p$  по поширенню структуроутворення у розмірі  $v$ . Тоді величина інтервалу  $s$  між двома подіями  $(X_1, Y_1, Z_1, T_1)$  та  $(X_2, Y_2, Z_2, T_2)$  у системі відліку  $P$  визначатиметься рівністю:

$$s^2 = c^2 (T_2 - T_1)^2 - (X_2 - X_1)^2. \quad (4)$$

Можливі два основні співвідношення між часовоподібною та просторовоподібною складовими метрики (4).

А.  $s^2 > 0$ . В цьому випадку показник  $v$  знаходиться всередині конуса  $uv=c$ , тобто  $uv < c$ , тоді для двох подій, для яких величина затрат часу (швидкостей прояву) задовільняє нерівність  $w < c$ , проміжок часу в системі  $p$  задовільняє співвідношення:

$$t_2 - t_1 = \frac{T_2 - T_1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \quad (5)$$

В інших випадках проміжок  $t_2 - t_1$  може бути як меншим так і більшим величини відповідного йому проміжку у системі  $P$ . Дійсно, якщо справедлива нерівність:

$$\frac{c^2}{v} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right) < w < c, \quad (6)$$

то часовий проміжок буде більшим, ніж у системі  $P$ . Для випадку ж, коли

$$w < \frac{c^2}{v} \left( 1 + \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \right), \quad (7)$$

навпаки, згаданий проміжок буде більшим, ніж у системі  $P$ . Якщо  $w \ll c$ , то

$$\text{sgn}(x_2 - x_1) = \text{sgn}(1 - v/w). \quad (8)$$

Таким чином, серед множини систем  $p$  існує система із  $v = w$ , в якій обидві виробничі події відбуваються в одній і тій же точці, тобто процес у системі відліку показників є локалізованим. Тоді міра інтервалу в системі  $p$  має вигляд

$$s^2 = c^2(t_2 - t_1)^2. \quad (9)$$

В. Для  $s^2 < 0$  точка-показник знаходиться поза конусом  $uw > c$ . У цьому випадку існує лише одна система відліку із  $v = c^2/w$ , в якій події відбуваються одночасно, а інтервал задається співвідношенням  $s^2 = -l^2$ .

На початковому етапі обробляли цифрові фотографії у форматі BMP (рис.2) досліджуваних матеріалів [5, 6]. В ході досліджень використовували розроблену методику визначення і візуалізації матриці максимального градієнта зображення композитів (рис.3).

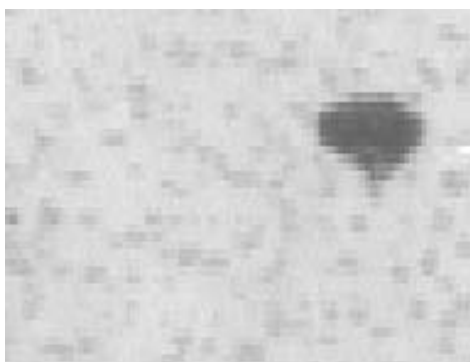


Рисунок 2- Фотографія зразка КМ в околі зерна дисперсного наповнювача

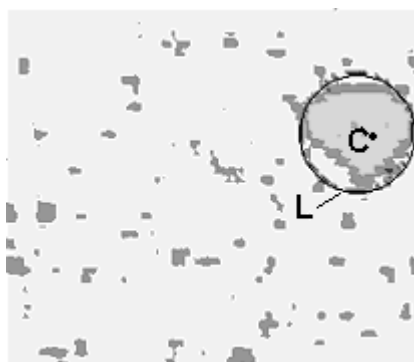


Рисунок 3 - Градієнтна діаграма матриці яскравостей із виділенням околom дослідження ЗПШ

Використовуючи представлення функції  $F(t)$  (рис.4) прояву ЗПШ по контуру  $L$  на відстані вибраного ефективного радіуса  $R$  дисперсної частки із приєднаними ЗПШ (рис.3) будемо діаграму прояву фронтів зміни геометричних координат ЗПШ (рис. 5) і матричну апроксимацію функції  $U(r, \varphi)$ , в умовних одиницях яскравості ( $0 \leq U \leq 255$ ):

$$U_{k,m} = u(r_k, \phi_m), \text{ де } r_k = \frac{R \cdot k}{K}, \quad \phi_m = \frac{2 \cdot \pi \cdot m}{M},$$

в нашому випадку  $K = 10, M = 20$ .

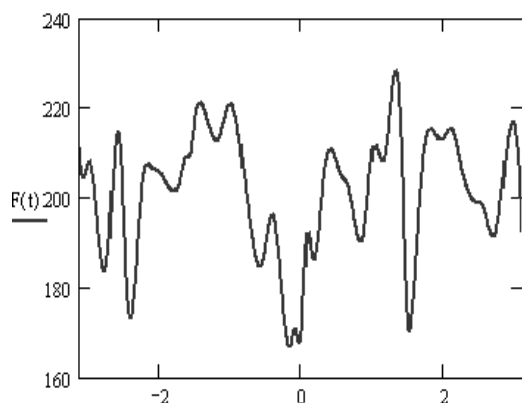


Рисунок 4 – Апроксимація в полярних координатах функції  $F(t)$  рівня прояву ЗПШ на межі  $L$  околу відносно центру  $C$  проекції дисперсної частки

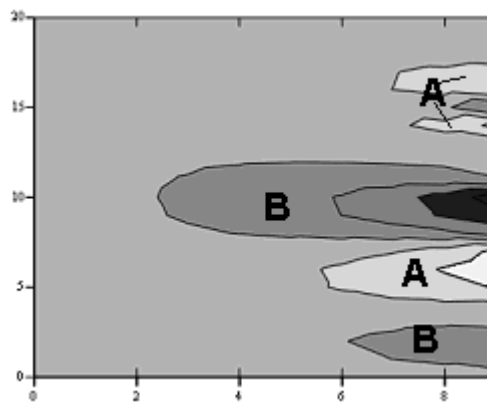


Рисунок 5 – Діаграма в полярних координатах відносно центру  $C$  фронтів прояву та фронтів стирання двовимірних проекцій ЗПШ частки

Фрагмент матриці  $U$  (11) приведено, в системі полярних координат із центром у точці  $C$  (рис.3) проявів ЗПШ всередині контура з допомогою розрахунку [7] інтегралу Пуассона (10):

$$U_{k,m} = \frac{1}{2 \cdot \pi} \int_{-\pi}^{\pi} F(t) \cdot \frac{R^2 - r^2}{R^2 - 2 \cdot R \cdot r \cdot \cos(t - \varphi) + r^2} dt. \quad (10)$$

$U =$

	0	1	2	3	4	5	6
0	201.423	201.423	201.423	201.423	201.423	201.423	201.423
1	201.669	201.651	201.634	201.612	201.574	201.505	201.4
2	201.774	201.719	201.723	201.78	201.833	201.793	201.589
3	201.775	201.635	201.659	201.88	202.178	202.311	202.05
4	201.721	201.413	201.404	201.866	202.584	203.076	202.842
5	201.682	201.068	200.914	201.701	203.022	204.091	204.032
6	201.76	200.602	200.13	201.365	203.467	205.34	205.684
7	202.102	199.969	198.978	200.9	203.872	206.802	207.841
8	202.839	198.889	197.411	200.552	204.119	208.464	210.42
9	203.45	196.059	195.572	201.393	203.914	210.267	212.946

(11)

Таким чином ми добиваємося чисельної візуалізації проявів ЗПШ в області, яка зайнята проекцією частки наповнювача та прилеглих до неї зон:  $U_0, U_1, \dots, U_K$ , розміщених концентрично відносно центру  $C$ . Отримані наближення дають змогу оцінити динаміку зміни ЗПШ в околі дисперсної частки відносно положення умовної рівноваги  $U_0$  а також величину граничного параметра  $s$ . На рис. 6 виражені проміжки кутових зон як додатного прояву фронту (A), так і від'ємного (B) (зменшення) ділянок ЗПШ, що відповідають рядкам матриці (11). На рис. 7 відображені зміни поширення ЗПШ по радіальних прямих  $\varphi_m$  пучка з центром у точці  $C$  та кроком  $\pi/10$  в околі дисперсної частки. Остання діаграма дає можливість екстраполяції поведінки росту ЗПШ на ділянки, що лежать поза межами контуру  $L$ .

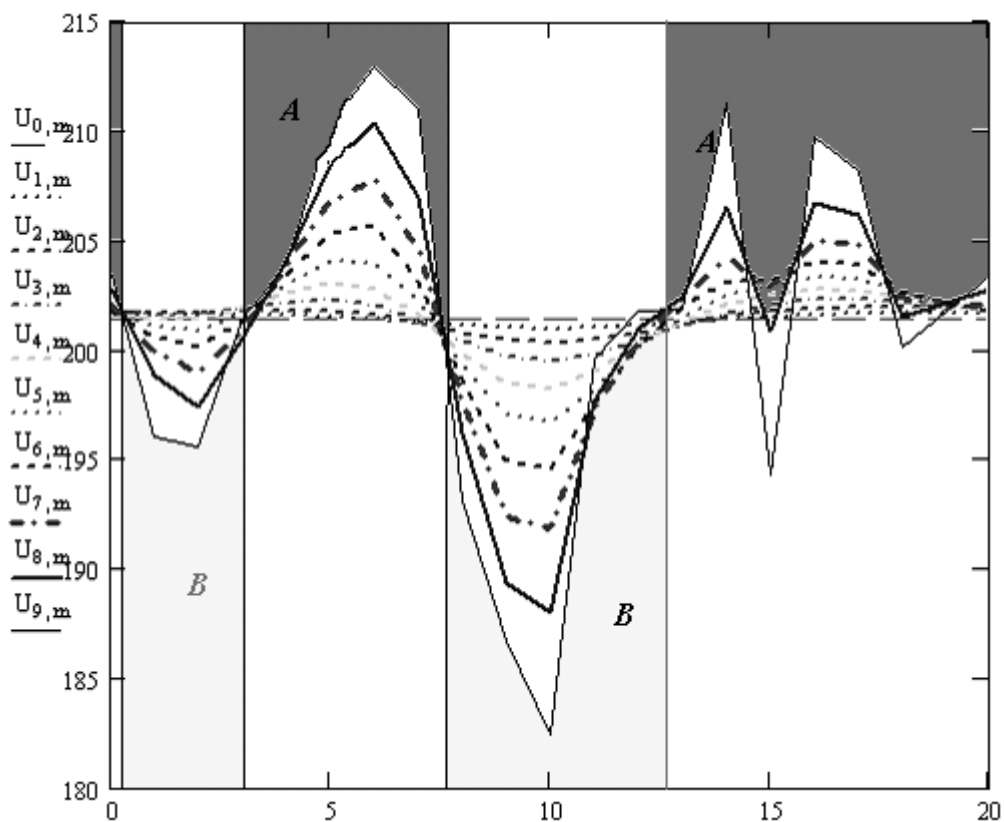


Рисунок 6 – Діаграма динаміки фронтів прояву (А) – стирання (В) ЗПШ відносно початкової точки – центру початкового стану  $U_0 (= 201.423)$  концентричних рівнів – рядків матриці (11) візуалізації ЗПШ

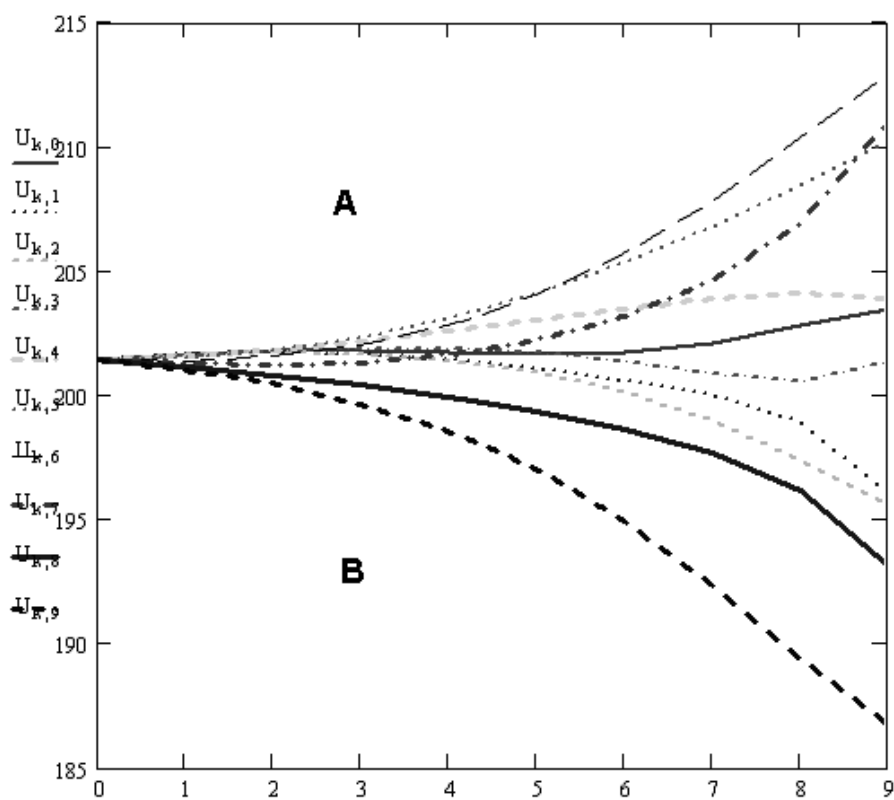


Рисунок 7 – Діаграма динаміки прояву (додатній нахил) – стирання (від’ємний нахил кривих) ЗПШ відносно початкової точки (центру) – початкового стану  $U_0 (= 201.423)$  радіальних рівнів – стовпців матриці (11) візуалізації ЗПШ

Спостереження динаміки ЗППШ, аналогічні описаним у роботі, проводились над зразками епоксикомпозитів із наповнювачами різного складу, відсоткового вмісту у КМ та дисперсності. При цьому були отримані результати, що підтверджують наявність різних темпів формування поверхневих шарів (різночасовості) по різних напрямках відносно часток для різних систем спостереження типу (2-3).

**Висновки.** Запропонований алгоритм дозволяє досліджувати структури зовнішніх поверхневих шарів та їхні межі як в околі дисперсної частки так і на її проекції а також пояснити деякі особливості поширення областей зовнішніх шарів для різних фізико – хімічних умов формування композитних матеріалів. Це дасть можливість більш точно досліджувати динаміку процесу структуроутворення композитів, а тому в свою чергу формувати матеріали із наперед заданими експлуатаційними характеристиками.

В подальшому планується досліджувати процеси структуроутворення композитів при використанні різних по активності відносно полімерної матриці наповнювачів.

## Список літератури

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров.-М.: Химия.-1977.-304с.
2. Бардзокас Д.И., Зобнин А.И. Математическое моделирование физических процессов в композиционных материалах периодической структуры. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 376с.
3. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.-Тернопіль:Збруч.-2005.-182с.
4. Стухляк П.Д., Митник М.М., Орлов В. О. Вплив граничних прошарків на властивості композитних полімерних матеріалів. (Огляд). //Фізико – хімічна механіка матеріалів. – 2001. - №1. –С. 69 – 75.
5. П.Стухляк, І.Добротвор. Використання методів кластерного аналізу моделей процесів формування епоксикомпозитів. Матеріали міжнародної научно-технічної конференції «Автоматизация: проблемы, идеи, решения», 11-15 сентября 2007 года, Севастополь, С.14-16.
6. П.Д.Стухляк, І.Г.Добротвор, Р.З.Золотий, А.В.Букетов. Дослідження впливу природи наповнювачів і товщини покриттів на зміну градієнта кольорів та внутрішні напруження в епоксикомпозитах. // Вісник КНУДТ №5, 2006.- С.82-87.
7. А.Н.Тихонов, А.А.Самарский Уравнения математической физики. –М.: Наука. -1966. -724с.

Рассматривается влияние предельного параметра распространения внешних поверхностных слоев частиц дисперсного наполнителя в эпоксикомпозитах. Подтверждено наличие анизотропии параметров формирования поверхностных слоев по различным направлениям относительно центров дисперсных частиц.

Influence of the spreading limit parameter of disperse fillers particles external superficial layers in the epoxycomposites is considered in the article. Existence of parameters anisotropy of external layers forming is improved on the different directions concerning disperse particles centers.